

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-309785

(43)Date of publication of application : 02.12.1997

(51)Int.Cl.

C05G 3/00  
C05D 1/02

(21)Application number : 08-153009

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 24.05.1996

(72)Inventor : UCHINO MASAZUMI  
ASHIHARA MICHYUKI

### (54) COATED GRANULAR FERTILIZER OF TIME LIMIT ELUTION TYPE

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To shorten the induction period and elution period of a time limit elution type coated fertilizer.

SOLUTION: A coating film coated on the surface of a granular fertilizer core material is formed from a monolayer comprising a thermoplastic resin base material and the powder of a water-absorbing polymer. The water-absorbing polymer is preferably a nonswelling, low swelling or water-soluble substance, more preferably an isobutene-unsaturated dicarboxylic anhydride polymer, etc. The average particle diameter of the water-absorbing polymer powder is a length of 1/8 to 1 time the thickness of the coating film. The content [polymer weight  $\times$  100/(polymer weight + thermoplastic resin weight)] of the water-absorbing polymer in the coating film is <50wt.%. The core material is preferably a potassium fertilizer. The coated granular fertilizer enables to remarkably shorten the induction period and elution period of a fertilizer having a high ordinary temperature saturated vapor pressure and a low ordinary temperature water solubility, such as a potassium fertilizer, and the elution pattern of the coated fertilizer is approximately the same, also after preserved for a long period.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3525278

[Date of registration] 27.02.2004

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The coat granular structure of the time limit elution mold which tectostratum is carried out with the coat of a monolayer with which water absorbing polymer powder was distributed into the thermoplastics whose front face of a granular-structure core material is a base material, and is characterized by being formed with one or more sorts of water soluble polymers with which this water absorbing polymer is chosen from an isobutylene-partial saturation dicarboxylic acid anhydride copolymer, an acrylic-acid-vinyl alcohol copolymer, and an acrylic-acid alkali-metal salt system polymer.

[Claim 2] The time limit elution type according to claim 1 which is one or more sorts as which a water absorbing polymer is chosen from a non-bloating tendency macromolecule, a low bloating tendency macromolecule, and a water soluble polymer of coat granular structure.

[Claim 3] \*\*\*\*\* 1 which an isobutylene-partial saturation dicarboxylic acid anhydride copolymer is an isobutylene-maleic-anhydride copolymer, and is the weight average molecular weight  $6 \times 10^4$  to  $2 \times 10^5$ , or the coat granular structure of a time limit elution mold given in 2.

[Claim 4] The coat granular structure of a time limit elution mold given in any of claims 1-3 whose mean particle diameter of the water absorbing polymer powder in a coat is  $1/8$  to  $1$  double length of the thickness of the coat they are.

[Claim 5] The coat granular structure of a time limit elution mold given in any of claims 1-4 whose contents of the water absorbing polymer in a coat are less than 0.1 - 50 % of the weight to the sum total weight of the amount of thermoplastics components, and the amount of water absorbing polymer components they are.

[Claim 6] A time limit elution mold coat granular structure given in any of claims 1-5 whose granular-structure core materials are kalium fertilizer they are.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The predetermined period after use is not eluted but this invention relates to the so-called "coat fertilizer of a time limit elution mold" which starts elution after progress of a predetermined period. In detail, this invention relates to the time limit elution mold coat granular structure characterized by covering the front face of a granular-structure core material with the coat which consists of a monolayer of a configuration of having made thermoplastics distribute water soluble polymer powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is a specific coat, and is not eluted within the specific period after use, but is the specific period (it is henceforth written as an "induction period"). Start elution after the progress which writes an "elution period". [ a period after elution is started until elution is completed ] : which can give the following written example as the so-called "time limit elution coat" -- the coat which made ◇ resin distribute a sugar polymer -- JP,6-87684,A (Japanese Patent Application No. No. 237651 [ four to ]);

◇ The coat which consisted of the 1st layer which consists of olefin system resin, water soluble, or water bloating tendency matter, and the 2nd layer which consists of olefin system resin is JP,5-29634,B (Japanese Patent Application No. No. 200256 [ one to ]);

◇ The coat which consisted of the 1st layer which consists of high water absorption bloating tendency matter, and the 2nd layer which consists of olefin system resin is JP,4-202079,A (Japanese Patent Application No. No. 333822 [ two to ]).

[0003] If the coats indicated by above-mentioned JP,6-87684,A are fertilizer components including a urea and are fertilizer components which show big solubility to maximum vapor tension and water low in comparison in ordinary temperature so that clearly also from the example of the description, they can realize the induction period and elution period of the length of arbitration depending on selection of a coat presentation.

[0004] While this showed big maximum vapor tension to reverse in ordinary temperature like kalium fertilizer, when this was covered by making into a core material the fertilizer component which shows only low solubility to water, it was thought almost impossible to obtain what has the short induction period and short elution period of coat fertilizer which were acquired, and the time limit elution pattern of an elution period mold short especially.

[0005] the coat indicated by JP,5-29634,B and JP,4-202079,A on the other hand -- the class of water bloating tendency matter, or selection of the amount -- in addition, by adjusting the steam permeability of the 1st layer further, even if it is kalium fertilizer, it is indicated that it is what shows an elution pattern with short induction period and elution period.

[0006] However, although the coat indicated by JP,5-29634,B and JP,4-202079,A was effective time limit elution film, after the mothball, it had left the room of amelioration in that the elution period is changed.

[0007] Although this does not come out of a guessed region, it is made of the resin which the 1st layer is made of polar big water bloating tendency resin, or contained this resin, and has two-layer structure with which water permeability formed the small polar small resin layer in the front face. That is, since it consists of polar very large resin layers and polar very small resin layers, it is thought that it is because change of exfoliation etc. has arisen in the adhesion side between the 1st layer and the 2nd layer with the passage of time.

[0008] Furthermore, since it is necessary to dissolve or fuse the resin ingredient of the 1st layer, and the resin ingredient of the 2nd layer on each condition by the separate layer in order to cover the coat of the above two-layer structures in fertilizer, it is hard to avoid the field where a miniaturization of a manufacturing facility is difficult, and having the bigger handicap than the coat fertilizer by the coat of the monolayer structure before it in the field of ingredient handling in process, the field of a manufacturing cost, etc.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of this invention persons' repeating examination in view of the trouble of the above-mentioned conventional technique, this invention person who completed the following amelioration technique shows only low maximum vapor tension in ordinary temperature like urea fertilizer. Also as opposed to the fertilizer component which shows big maximum vapor tension in ordinary temperature not only like when it receives what shows big solubility to the water of ordinary temperature, but kalium fertilizer, and shows only low solubility to the water of ordinary temperature a short induction period and a short elution period are comparatively realizable -- in addition, research was wholeheartedly repeated about the coat presentation which can form comparatively easily the coat fertilizer of the time limit elution mold which cannot produce fluctuation of elution easily after the preservation over a long period of time.

[0010] Consequently, this invention person etc. discovered that the property in which the coat granular kalium fertilizer which covered the front face of granular kalium fertilizer with the coat of a configuration of having made thermoplastics distribute water absorbing polymer powder was extremely excellent was shown, and completed this invention.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Tectostratum of this invention is carried out with the coat of a monolayer with which water absorbing polymer powder was distributed into the thermoplastics whose front face of (1) granular-structure core material which is what attains the object by the various modes of the configurations 1-7 of a publication below is a base material. This water absorbing polymer An isobutylene-partial saturation dicarboxylic acid anhydride copolymer and polyalkylene oxide modified resin, The coat granular structure of the time limit elution mold characterized by being formed with one or more sorts of water soluble polymers chosen from an acrylic-acid-vinyl alcohol copolymer and an acrylic-acid alkali-metal salt system polymer.

(2) The coat granular structure of a time limit elution mold given in said term 1 which is one or more sorts as which a water absorbing polymer is chosen from a non-bloating tendency macromolecule, a low bloating tendency macromolecule, and a water soluble polymer.

(3) \*\*\*\*\* 1 which an isobutylene-partial saturation dicarboxylic acid anhydride copolymer is an isobutylene-maleic-anhydride copolymer, and is the weight average molecular weight  $6 \times 10^4$  to  $2 \times 10^5$ , or the coat granular structure of a time limit elution mold given in 2.

(4) The coat granular structure of a time limit elution mold given in any of said terms 1-3 whose mean particle diameter of the water absorbing polymer powder in a coat is  $1/8$  to  $1$  double length of the thickness of the coat they are.

(5) The coat granular structure of a time limit elution mold given in any of said terms 1-4 whose contents of the water absorbing polymer in a coat are less than 0.1 - 50 % of the weight to the sum total weight of the amount of thermoplastics components, and the amount of water absorbing polymer components they are.

(6) A time limit elution mold coat granular structure given in any of said terms 1-5 whose granular-structure core materials are kalium fertilizer they are.

[0012]

[Embodiment of the Invention] If especially the thermoplastics used as a coat base material of this invention chooses suitably the thermoplastics ingredient with which it is not limited but a desired induction period and a desired elution period are acquired and it is used, it is enough. However, one or more sorts chosen from one or more sorts or polyvinylidene chloride (PVDC), and vinylidene-chloride copolymer which are chosen from the low polyolefine (PO) and the low olefine copolymer of steam permeability preferably as thermoplastics which forms the coat base material for controlling certainly the elution in the first stage after fertilizer use are used.

[0013] As one or more sorts chosen from an above-mentioned olefin polymer and an above-mentioned copolymer (generalization name "PO"), furthermore, specifically : which can illustrate the following -- as  $\diamond$  polyolefine (PO) and an olefine copolymer -- polyethylene (PE) -- Polypropylene (PP), ethylene propylene rubber, an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA; about 50 or less % of the weight of vinyl acetate unit contents), An ethylene-1 carbon-monoxide copolymer (ECO), an ethylene-vinyl acetate-1 carbon-monoxide copolymer (EVACO), An ethylene-acrylate copolymer, an ethylene-methacrylic-acid copolymer and its metal salt (ionomer), thermoplastic elastomer, polystyrene, polymethylmethacrylate (PMMA), etc. can be mentioned.

[0014] It is desirable that it is the thing in which it may be used for in two or more sorts of combination even if the various above-mentioned resin (polymer) is independent, and the combination may make a fertilizer component eluted in a desired elution pattern from coat fertilizer.

[0015] The water absorbing polymer distributed in the coat used in this invention points out the macromolecule which has the capacity which absorbs the water or steam to altitude by contact with water or a steam. The water absorbing polymer (powder) used in this invention has played a role of an elution path (extraction path) to the outside of the coat of the fertilizer component dissolved by the inside of a coat during the elution period. In order to play this role, as for this water absorbing polymer, it is desirable non-bloating tendency or that it is low bloating tendency very much. Therefore, water soluble resin is desirable also in a water absorbing polymer.

[0016] A thing suitable as water soluble resin can mention for example, an isobutylene system polymer, an acrylic-acid-vinyl alcohol copolymer, an acrylic-acid alkali-metal salt system polymer, for example, an acrylic-acid sodium salt system polymer, an acrylic-acid potassium salt system polymer (common name "an ionomer"), etc.

[0017] The still more suitable things also in the above-mentioned suitable water absorbing polymer are an isobutylene-partial saturation dicarboxylic acid anhydride copolymer, especially an isobutylene-maleic-anhydride copolymer, and are the thing of weight-average-molecular-weight usual  $6 \times 10^4$ - $2 \times 10^5$ .

[0018] In order to set up a long induction period to coat fertilizer, it is comparatively low hygroscopicity and it is desirable to use the water absorbing polymer (powder) of low bloating tendency. This induction period is mainly determined by the steam permeability of the thermoplastics section, and when the water absorbing polymer powder distributed in a coat is a diameter of a large drop, it is influenced by the hygroscopicity of water absorbing polymer powder, and moisture permeability.

[0019] Since the role of the extraction (oozing out) path to the outside of the coat of the fertilizer component dissolved by the inside of a coat during the elution period is played as stated also in advance, when using the thing of the diameter of a large drop as water absorbing polymer powder, little addition is sufficient for the water absorbing polymer powder used for coat granular-structure production of this invention to a coat, and when using the thing of the diameter of a granule, it should just carry out loading addition at reverse.

[0020] The manufacturer of the coat granular structure of this invention should just choose it as arbitration according to a desired induction period and a desired elution period from the above-mentioned relation. But adding water absorbing polymer powder with an excessive amount to a coat tends to cause lowering of coat reinforcement, and the maintenance difficulty of an elution function. In order to avoid it, it is desirable to make preferably the rate of water absorbing polymer powder weight to the sum total weight of a resinous principle and water absorbing polymer powder into 1 - 40 % of the



weight under 0.1 - 50 % of the weight (wt%).

[0021] Moreover, if the coverage (weight [ of the covering material used actually ] % to the weight of the covering material which the coat of computational complexity takes) in the coat granular structure of this invention is usually preferably set up to 5 - 20% of the weight three to 40% of the weight, both sides can realize the induction period accommodation and elution period accommodation which are the object of this invention with the expected level.

[0022] The "induction period" and the "elution period" of coat fertilizer of this invention are explained as follows. A granular-structure core material absorbs the steam of the resin which forms a coat which has penetrated especially the water absorbing polymer part slightly, and it is begun in water absorption and coincidence to swell it. By the swelling pressure resulting from this swelling, a crack arises in the water absorbing polymer section, and the granular-structure core material which absorbs a permeated water steam and is dissolved passes a water absorbing polymer powder part, and starts elution. A period until a crack arises on a coat here is an "induction period", and time amount until it passes the water absorbing polymer powder section and fertilizer ends elution is an "elution period."

[0023] Therefore, in order to shorten an elution period, it is called for that the continuous phase of water absorbing polymer powder is formed in a coat. In this case, since the direction whose water absorbing polymer powder is large particle diameter tends to form a continuous phase, it is desirable to elect the particle diameter of water absorbing polymer powder 1 / eight to 1 double length (die length equal to thickness) of thickness.

[0024] "merits' [ thickness ] particle diameter" in this case is the numeric value with the both same not necessarily completely -- \*\*\*\*\* -- there is nothing, and even if it is the case where the particle diameter of water absorbing polymer powder is larger than thickness, and some water absorbing polymer powder makes a coat front face project, it incorporates in a coat -- having -- \*\*\*\* -- thin -- coming out -- if it is in the situation that the resin film is given even if it is -- thickness -- particle diameter -- \*\* -- even if large, the object of this invention is attained.

[0025] Moreover, in using the water absorbing polymer powder of mean particle diameter comparable as the thickness of a coat, as a result of it receiving that a wrap coat becomes thin by powdered particle size and the steam penetration to the coat inside from the part becoming easy about the crowning of the powder, we are anxious about reservation (control) of an induction period becoming difficult. In this case, choosing the thermoplastics of very low-water-flow steamy permeability, such as polyethylene (resin), polypropylene (resin), or a polyvinylidene chloride (resin), is recommended.

[0026] An induction period is determined by the steam permeability of the thermoplastics used for this invention in this invention. Following using the low thing of steam permeability as thermoplastics which forms a coat, the induction period of coat fertilizer becomes long.

[0027] On the other hand, the elution period of the fertilizer component from coat fertilizer is almost determined by the addition and particle size of water absorbing polymer powder. That is, the addition of water absorbing polymer powder follows on increasing, or the particle size follows on increasing, and the elution period of coat fertilizer is shortened. The manufacturer of the coat fertilizer of this invention was able to realize the elution period of arbitration by the controlling method using this correlation.

[0028] The coat fertilizer of this invention may be obtained by what kind of approach. However, the approach indicated by JP,54-3104,B is recommended as an approach of covering thermoplastics to a granular-structure core material. The coat approach of disclosure in this patent official report is the approach of making the granular-structure core material put on the jet condition carry out the fuel spray of the resin solution, and covering it to it, according to it, there is also little blocking generating in a coat and a dramatically highly complete coat is formed.

[0029] If it is water solubility, non-bloating tendency, or low bloating tendency preferably, even if the granular-structure core materials used for manufacture of the granular coat fertilizer of this invention are absorptivity and a granular object containing which fertilizer component, they may be used. The coat which forms the coat fertilizer of this invention is effective in the induction period of fertilizer and elution period control whose fertilizer core material of the combines and contains the single tastes of the water-soluble compound of for example, lower \*\*, or two or more sorts of those components, and

fertilizer core materials, such as chlorination kalium and sulfuric-acid kalium, are received especially. Very effective nitrogenous fertilizer as a coat which can realize a comparatively short induction period and an elution period like a urea : An ammonium sulfate (ammonium sulfate), An ammonium chloride (ammonium chloride), an ammonium nitrate (ammonium nitrate), a urea, and ammonium phosphate (ammonium phosphate); phosphatic fertilizer : Ammonium phosphate (ammonium phosphate), \*\*\*\* (potassium phosphate; phosphoric acid kalium) and phosphoric acid lime (calcium phosphate), It \*\*\*\* (potassium chloride; chlorination kalium). superphosphate-of-lime (perphosphoric acid calcium; superphosphate of lime); -- kalium fertilizer: -- Nitrogenous fertilizer, such as \*\*\*\* (potassium nitrate; nitric-acid kalium), sodium nitrate (sodium nitrate), and \*\*\*\* (potassium phosphate; phosphoric acid kalium);, In the one or more sort list chosen from phosphatic fertilizer and kalium fertilizer, water-soluble minute amount element:chelate iron (chelate complex of iron and various complexing agents), One or more sorts chosen from an iron oxide, ferric chloride, a boric acid, a borax, a manganese sulfate, a manganese chloride, a zinc sulfate, a copper sulfate, sodium molybdate, an ammonium molybdate, etc. Here, as a complexing agent, for example, ethylene-diamine-tetraacetic acid disodium, 8-oxyquinoline, an acetylacetone, etc. can be mentioned.

[0030] Furthermore, as long as it is the range which does not bar the effectiveness of this invention in the coat which forms the coat fertilizer of this invention, a filler (bulking agent) etc. may be added in a coat. In addition to a possible thing, by addition of a filler, fine adjustment of the rate of dissolution of a fertilizer component chooses and uses the filler of low cost, and the cost cut of a product (coat fertilizer) is realizable. But it should also put on mind that addition of a filler may cause lowering of coat reinforcement on the other hand, and it should determine the coat presentation. Although it changes also with coat presentations, the thing of coat weight for which the addition of a filler is preferably set up to 70% or less 80% or less is desirable.

[0031] Talc (magnesium silicate), clay (clay), the diatom earth, kaolin, a silicon dioxide (silica), a calcium carbonate (a limestone or rough lime), a zeolite, a metallic oxide (magnesia), for example, a magnesium oxide, oxidation aluminum UNIUUMU (alumina), or sulfur is mentioned as quality of a powdered material, and what may be used as an inorganic filler is usually powdered, and uses those one or more sorts.

[0032] It is for example, a sugar polymer and its derivative, grain powder, for example, wheat flour, barley powder, starch, agar pulveratum, corn starch, a cellulose and its derivative (CMC), for example, a carboxymethyl cellulose, a surface active agent, for example, the aforementioned CMC, alkylidene diurea (2-BUTENIRI DIN diurea), for example, clo dust DIN diurea, iso butylidene diurea, and the polycarboxylic acid polyamide (SHIU acid diamide), for example, OKIZAMAIDO etc., that may be used as an organic filler, and it uses those one or more sorts as powder. Things desirable also in an organic filler are "thin force wheat flour", CMC, etc.

[0033] The example of equipment used for manufacture of the coat fertilizer granule of this invention is explained below to <explanation based on a drawing> based on a drawing. Drawing 1 shows the jet capsulation equipment used in the example of manufacture of the coat fertilizer of this invention.

[0034] In drawing 1, 1 is formed in a body with a 250mm x height [ of jet tower diameters which are a column and are the body section ] of 2000mm, and the cone section which becomes thin the bottom which is the lower-berth section. The vertical angle of a conical surface penetrates the tube-with-bottom-like object 21 and side attachment wall of the minor diameter linked to the soffit of 50 degrees and the cone section, it is equipped upward with the hydraulic nozzle 4 for the nitrogen blows of gas for jets near a cone section (11d) inlet port, and the aperture of a hydraulic nozzle 4 is 50mm.

[0035] this jet -- a column 1 -- that left side-attachment-wall lower berth ("the back before four directions" etc. is the expression on expedient of explanation in this invention) -- fertilizer input port 2 and a jet, while having the exhaust gas exhaust port 3 in the right side-attachment-wall upper bed of a column 1 The blower 10 which supplies hot blast to the communication trunk 22 for the nitrogen gas (hot blast) installation for jets, the heat exchanger 8 of communication trunk 22 end, the orifice meter 9 of the degree, and it is connected near [ soffit 7 ] the tube-with-bottom-like object 21.

[0036] the nitrogen gas for jets should be sent into near [ product draw opening 7 ] tube-with-bottom-



like object 21 soffit from the communication trunk 22 which is sent from a blower 10 and follows an orifice meter 9 and a heat exchanger 8, and should pass the tube-with-bottom-like object 21 -- a jet -- it blows in into a column 1 from the soffit. the flow rate of this nitrogen gas for jets manages the temperature of a flowmeter 9 and its gas with the heat exchange machine 8 by which temperature up is carried out with the steam supplied from the steam pipe way SL -- having -- a jet -- the exhaust air from a column 1 -- the column from the exhaust gas outlet 3 -- it is discharged outside.

[0037] the granular-structure core material by which capsulation processing is used for processing -- from fertilizer input port 2 -- supplying -- another side and the nitrogen gas for jets from a blower 10 (hot blast) -- tube-with-bottom-like object 21 course -- a jet -- the pars basilaris ossis occipitalis in a column 1 -- pressuring upwards -- a jet -- while making a granular-structure core material flow in a column 1 -- the jet from a hydraulic nozzle 4 -- a column -- it is carried out by making the coat drop of the shape of a fog injected in a soffit region contact. This coat liquid is transported by booster pump 6 and communication trunk 5 course from the coat liquid tank 11.

[0038] the temperature T1 within the tube-with-bottom-like object 21 of the hot blast from a blower 10, and a jet -- a column -- the particle temperature T2 in the capsulation phase of 1 body lower berth, and a jet -- a column -- exhaust-gas-temperature T3 from an exhaust pipe 3 located in 1 body upper bed may be detected by the thermometer (un-illustrating), respectively. the coat liquid supplied via a booster pump 6 and the migration tubing 5 from the coat liquid tank 11 when the temperature T2 of the granular-structure core material for a coat reached predetermined temperature -- a jet -- it sprays and encapsulates from a hydraulic nozzle 4 towards the granular-structure core material under floating all over a column 1. Stirring within the coat liquid tank 11, the coat liquid for capsulation is heated with the steam from the steam pipe way SL, and is maintained by predetermined temperature.

[0039] While a granular-structure core material stops a blower 10 in the phase which reached predetermined coverage, the covered granular structure (capsule granular structure) is taken out from the product extract opening 7 of tube-with-bottom-like object 21 soffit.

[0040]

[Effect of the Invention] If the coat granular structure of this invention is used, by the configuration of the fertilizer concerned which covered the front face of granular kalium fertilizer with the distributed condition that the coat forms a continuous phase in a thermoplastics phase for water absorbing polymer powder The fertilizer component of big maximum vapor tension and the degree of low pair aqueous solution is also received in ordinary temperature not only like when it receives the fertilizer component equipped with hyposaturation vapor pressure and the big degree of pair aqueous solution in ordinary temperature like a urea, but kalium fertilizer. In addition to the ability to set up a comparatively short induction period and an elution period, the preservation also of a possibility of causing fluctuation to elution (pattern) over a long period of time was attained almost nothing.

[0041]

[Example] Although this invention is concretely explained based on an example below, this invention is not restricted at all by these.

[0042] It held and sealed at a time 10kg (sample) of samples obtained by the <assessment of test portion> \*\* retention test above-mentioned prototype into the fertilizer bag made from polyethylene for every experimental plot, it was indoors left for one year, and considered as the "preservation processing sample."

\*\* It is immersed in underwater [ 200ml ] and put an elution test preservation processing sample and 10g of each non-processed sample on 25 degrees C gently. It divides into solid fertilizer and water after predetermined period progress, and asks for the urea eluted underwater by quantitative analysis. 200ml of new water is held in a coat granular structure, and analysis same after predetermined period progress is performed, being again put and eluted at 25 degrees C.

[0043] If relation between the elution volume accumulating totals of the urea which repeated this actuation and was eluted underwater, and kalium, and days is graph-ized and a rate-of-dissolution curve is created, the days which result in the rate of elution 80% can be known. The assessment result is shown in a table 1.

[0044]

[Example 1]

In the example of <example of manufacture of this invention fertilizer >< <manufacture conditions>> book manufacture, the sample was made as an experiment, maintaining the following basic condition. hydraulic-nozzle: -- amount of 0.8mm full contest mold hot blast of openings: -- 4m<sup>3</sup>/min hot-blast-temperature: -- configuration [ of 100 \*\*2 degree-C fertilizer ]: -- granular-structure input [ of 6 - 7mesh ]: -- 10kg sample offering solvent: -- perchloroethylene coat liquid concentration: -- 5.0 % of the weight coat liquid amount-of-supply [ of solid content ]: -- class [ of a 0.3 kg/min coat presentation and fertilizer ]: -- what was shown in a table 1.

[0045] The granular-structure core material formed in a table 1 by the presentation of a publication from the granule inlet 2 established in the side attachment wall of a column 1 is introduced. a <manufacture procedure> jet -- on the other hand, the jet from the blower 10 located in that upstream via the migration tubing 22 by which the fluid for making this granular-structure core material float was connected near the soffit of the cylinder-like-object-with-base-like object 21, the heat exchanger 8 connected to that upstream, and the flow meter 9 connected to that upstream -- it was sent in into the column 1.

[0046] As thermoplastics the presentation of the 1st-layer coat which chooses a urea as the above-mentioned fertilizer core material, and is covered by this Low-density-polyethylene [consistency 0.922g/cc;MI(190 degrees C; 21.2Ns) 7g/10min] 30 % of the weight, As a filler (bulking agent), as 30 % of the weight of talc, and a water absorbing polymer isobutene-maleic-anhydride copolymer (abbreviated name "ISO-1") [-- weight-average-molecular-weight 170,000; trade name: -- iso -- 10 % of the weight (mean particle diameter of 30 micrometers) of van-10(Kuraray Co., Ltd. make)] particles was blended.

[0047] the coat liquid for covering this granular-structure core material -- the coat liquid tank 11 to booster pump 6 and migration tubing 5 course -- a jet -- it was injected upward from the hydraulic nozzle 4 of a column 1. this injection nozzle -- a jet -- it was installed upward near the abbreviation medial axis in the cone section (11d) (bottom half section) of a column 1. The temperature of this coat liquid was heated with the steam inserted in to the heating jacket with which the outside of the coat liquid tank 11 was equipped so that it might be kept at 100 degrees C or more.

[0048] It carried out until it reached 12% of coverage given [ this coat processing ] in a table 1 on the above-mentioned conditions. The engine performance of the obtained time limit elution mold fertilizer obtained the result of elution period 19 days and, and 2% of rate of change in the induction period 27 days and, and 3% list of the rate of change as it was indicated by the table 1.

[0049]

[The example 1 of a comparison] While changing the amount of the urea in an example 1, and a filler to 43 % of the weight and 51% of the weight, respectively and changing the water absorbing polymer into thin force wheat flour from ISO-1, besides making the amount into 6 % of the weight, it was identically operated on the same conditions also in the example 1, and the coat granular structure was obtained. The fertilizer engine performance was elution period 41 days and, and 2% of rate of change of those at the induction period 47 days and, and 3% list of the rate of change as it was shown in a table 1.

[0050]

[Example 2] In outside [ it changed the granular-structure core material in an example 1 into sulfuric-acid kalium ], it was identically operated on the same conditions also in the example 1, and the coat granular structure was obtained to it. The engine performance was elution period 48 days and, and 2% of rate of change of those at the induction period 43 days and, and 1% list of the rate of change as it was shown in a table 1.

[0051]

[The example 2 of a comparison] While reaching and changing the amount of a filler to 50% of the weight, the water absorbing polymer was changed into thin force wheat flour from ISO-1, it was identically operated on the same conditions also in the example 2 besides [ for which the 1st-layer coat in an example 2 is formed ] making the amount into 20 % of the weight, and the coat granular structure was obtained. The fertilizer engine performance was elution period 176 days and, and 3% of rate of

change of those at the induction period 73 days and, and 4% list of the rate of change as it was shown in a table 1.

[0052]

[Example 3] the water absorbing polymer in an example 2 -- ISO-ISO-1 to2[-- isobutene-maleic-anhydride copolymer; -- weight-average-molecular-weight 170,000; trade name: -- iso -- besides having changed into the van-10(Kuraray Co., Ltd. make)] particle (mean particle diameter of 60 micrometers), it was identically operated on the same conditions also in the example 1, and the coat granular structure was obtained. The fertilizer engine performance was elution period 29 days and, and 1% of rate of change of those at the induction period 40 days and, and 2% list of the rate of change as it was shown in a table 1.

[0053]

[The example 3 of a comparison] While changing 20 % of the weight and a water absorbing polymer into the polyethylene RENKI side for the amount of the sulfuric-acid kalium in an example 1 from ISO-2, besides making the amount into 20 % of the weight, it was identically operated on the same conditions also in the example 1, and tectostratum of the 1st layer was carried out to 9% of coverage. The 2nd-layer coat was covered on the front face, and the two-layer coat granular structure was obtained. This 2nd-layer coat was formed with 70 % of the weight of talc as thermoplastics as low-density-polyethylene [consistency 0.922g/cc;MI(190 degrees C; 21.2Ns) 7g/10min] 30 % of the weight and a filler, and tectostratum of it was carried out until it became 3% of coverage.

[0054] The fertilizer engine performance of the obtained two-layer coating was elution period 59 days and, and 12% of rate of change of those at the induction period 48 days and, and 26% list of the rate of change as it was shown in a table 1.

[0055]

[Example 4] While changing the fertilizer core material in an example 1 to chlorination kalium and changing 55 % of the weight and a water absorbing polymer into the ISO-ISO-1 to 3 [isobutene-maleic-anhydride copolymer; weight-average-molecular-weight 170,000; trade name:iso van -10 (Kuraray Co., Ltd. make)] particle (mean particle diameter of 80 micrometers) for the amount of a filler, besides having made the amount into 15 % of the weight, it was identically operated on the same conditions also in the example 1, and the coat granular structure was obtained. The fertilizer engine performance was elution period 21 days and, and 2% of rate of change of those at the induction period 26 days and, and 2% list of the rate of change as it was shown in a table 1.

[0056]

[The example 4 of a comparison] Sulfuric-acid kalium is used as a fertilizer core material. As thermoplastics which forms in the front face the 1st enveloping layer by which tectostratum is carried out The maleimide denaturation object of an ethylene-maleic-anhydride copolymer (Abbreviated name "KIG") [-- trade name: -- KI gel-201 K-F2(Kuraray Co., Ltd. make)]85 % of the weight and polyethylene-glycol [-- trade name: -- the 1st layer covering material formed at polyethylene-glycol 20000(Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make)]15 % of the weight until it reaches 9% of coverage Also in the example 1, tectostratum was carried out by the same conditions and identity operation.

[0057] As thermoplastics which forms in that front face the 2nd layer covering material by which tectostratum is carried out, using 70 % of the weight of talc as low-density-polyethylene [consistency 0.922g/cc;MI(190 degrees C; 21.2Ns) 7g/10min] 30 % of the weight and a filler, tectostratum of this 2nd-layer coat was carried out until it became 3% of coverage on the front face of the 1st coat.

[0058] The fertilizer engine performance was elution period 31 days and, and 2% of rate of change of those at the induction period 54 days and, and 23% list of the rate of change as it was shown in a table 1.

<calculation with an induction period TI and the elution period TE> -- here, the induction period TI of a table 1 is the days in a non-processed sample until it results [ from immersion initiation ] in elution 10%, and the elution period TE is the days in a non-processed sample until it results [ from elution ] in elution 80% 10%. Moreover, the rate of change alpha of an induction period and the rate of change beta of an elution period are : [0059] computed by the following formula expressed with "the general formula (1)"

and "the general formula (2)", respectively.

[Equation 1]

$$\alpha (\%) = 100 \times (T I 1 - T I 0) / T I 0 \cdots \text{一般式(1)}$$

[ここで、 $\alpha$ は誘導期間の変動率；T I 0は無処理試料の誘導期間；T I 1は保存処理試料の誘導期間をそれぞれ表わす]。

[0060]

[Equation 2]

$$\beta (\%) = 100 \times (T E 1 - T E 0) / T E 0 \cdots \text{一般式(2)}$$

[ここで、 $\beta$ は溶出期間の変動率；T E 0は無処理試料の溶出期間；T E 1は保存処理試料の溶出期間をそれぞれ表わす]。

[0061]

[A table 1]

表1

構成 性能 実験 番号	粒 状 肥 料 芯 材	時 限 溶 出 型 の 粒 状 被 覆 肥 料 の 構 成							時 限 溶 出 型 肥 料 の 性 能			
		第1層被覆材の組成				第2層被覆材の組成			誘導期間		溶出期間	
		被 覆 材			被 覆 率	被 覆 材		被 覆 率	日数	変動 率	日数	変動 率
		熱可塑性樹脂	フィラー	吸水性高分子		熱可塑性樹脂	フィラー					
比較例1	尿 素	PE 43	タルク 51	小麦粉 6	12	—	—	—	47	3	41	2
実施例1	尿 素	PE 30	タルク 60	ISO-1 10	12	—	—	—	27	3	19	2
比較例2	硫酸加里	PE 30	タルク 50	小麦粉 20	12	—	—	—	73	4	176	3
実施例2	硫酸加里	PE 30	タルク 60	ISO-1 10	12	—	—	—	43	1	48	2
比較例3	〃	PE 20	タルク 60	PEOX 20	9	PE 30	タルク 70	3	48	28	59	12
実施例3	硫酸加里	PE 30	タルク 60	ISO-2 10	12	—	—	—	40	2	29	1
比較例4	〃	KIG 85	PEG 15	—	9	PE 30	タルク 70	3	54	29	31	10
実施例4	塩化加里	PE 30	タルク 55	ISO-3 15	12	—	—	—	26	2	21	2

表1中の各被覆材の欄に記載の数値は「重量%表示」、被覆率の数値は「重量%表示」である。

PE：低密度ポリエチレン [密度0.922g/cc;MI(190℃;21.2N)7.0g/10min]；

タルク：平均粒径10 $\mu$ m；

小麦粉：薄力粉 [粒度200mesh pass]；

PEOX：ポリエチレンオキサイド [Mw=150,000~400,000]；

KIG：エチレン-無水マレイン酸共重合体マレイミド変性体 [商品名:KIゲル-201K-F2 (クラレ社製)]；

PEG：ポリエチレングリコール [商品名:ポリエチレングリコール2000 (日本油化学社製)]；

ISO-1：i-ブテン-無水マレイン酸共重合体 (Mw170,000) [平均粒径30 $\mu$ m;商品名:イソバン-10 (クラレ社製)]；

ISO-2：同 上 [平均粒径60 $\mu$ m;商品名:イソバン-10 (クラレ社製)]；

ISO-3：同 上 [平均粒径80 $\mu$ m;商品名:イソバン-10 (クラレ社製)]

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309785

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 5 G 3/00	1 0 3	2115-4H	C 0 5 G 3/00	1 0 3
C 0 5 D 1/02		2115-4H	C 0 5 D 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-153009

(22)出願日 平成8年(1996)5月24日

(71)出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72)発明者 内 野 正 純

熊本県水俣市築地4-315

(72)発明者 芦 原 通 之

熊本県水俣市築地5-213

(74)代理人 弁理士 出田 晴雄

(54)【発明の名称】 時限溶出型の被覆粒状肥料

(57)【要約】

【課題】 時限溶出型被覆肥料の誘導期間及び溶出期間の短縮

【解決手段】 粒状肥料芯材の表面に被覆される被膜を吸水性高分子粉末が熱可塑性樹脂基材中に分散された単層とし、該吸水性高分子を好適には無膨潤性、低膨潤性又は水溶性物質とし、好適にはそれをi-ブテンー無水不飽和ジカルボン酸等とし、好適にはその平均粒径を膜厚の1/8~1倍長とし、好適には被膜中の該高分子の含有量〔該高分子重量×100/(該高分子重量+熱可塑性樹脂重量)〕を50wt%未満とし、好適には該芯材を加里肥料とする。

【効果】 加里肥料の様な高い常温飽和蒸気圧及び低い常温対水溶解度の肥料に対しても誘導期間及び溶出期間を格段に短縮でき、被覆肥料の長期間保存後も、溶出パターン殆ど同一。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状肥料芯材の表面が基材である熱可塑性樹脂中に吸水性高分子粉末が分散された単一層の被膜で被覆されており、この吸水性高分子がイソブチレン-不飽和ジカルボン酸無水物共重合体、アクリル酸-ビニルアルコール共重合体及びアクリル酸アルカリ金属塩系重合体から選ばれる1種以上の水溶性高分子で形成されたものであることを特徴とする時限溶出型の被覆粒状肥料。

【請求項2】 吸水性高分子が無膨潤性高分子、低膨潤性高分子及び水溶性高分子から選ばれる1種以上である請求項1に記載の時限溶出型の被覆粒状肥料。

【請求項3】 イソブチレン-不飽和ジカルボン酸無水物共重合体がイソブチレン-無水マレイン酸共重合体であって、その重量平均分子量 $6 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ である請求項1又は2に記載の時限溶出型の被覆粒状肥料。

【請求項4】 被膜中の吸水性高分子粉末の平均粒径がその被膜の膜厚の $1/8 \sim 1$ 倍長である請求項1～3の何れかに記載の時限溶出型の被覆粒状肥料。

【請求項5】 被膜中における吸水性高分子の含有量が熱可塑性樹脂成分量と吸水性高分子成分量との合計重量に対して0.1～50重量%未満である請求項1～4の何れかに記載の時限溶出型の被覆粒状肥料。

【請求項6】 粒状肥料芯材が加里肥料である請求項1～5の何れかに記載の時限溶出型被覆粒状肥料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は施用後の所定期間は溶出せず、所定期間の経過後に溶出を開始する所謂「時限溶出型の被覆肥料」に関する。詳しくは、本発明は水溶性高分子粉末を熱可塑性樹脂に分散させた構成の単一層からなる被膜によって粒状肥料芯材の表面を被覆したことを特徴とする時限溶出型被覆粒状肥料に関する。

## 【0002】

【従来の技術とその問題点】特定の皮膜であって、施用後の所定期間内は溶出せず、その所定期間（以後「誘導期間」と表記し、溶出が開始されてから溶出が終了するまでの期間を「溶出期間」と表記する）経過後に溶出を開始する、所謂「時限溶出被膜」としては下記の記載例を挙げることができる：

◆樹脂に糖重合体を分散させた被膜は特開平6-87684号公報（特願平4-237651号）；

◆オレフィン系樹脂と水可溶或いは水膨潤性物質からなる第1層とオレフィン系樹脂からなる第2層で構成された被膜は特公平5-29634号公報（特願平1-200256号）；

◆高吸水膨潤性物質からなる第1層とオレフィン系樹脂からなる第2層で構成された被膜等は特開平4-202079号公報（特願平2-333822号）。

【0003】上記の特開平6-87684号公報に開示された被膜はその明細書の実施例からも明らかなように、尿素をはじめとする肥料成分であって、常温において比較的低い飽和蒸気圧及び水に対して大きな溶解度を示す肥料成分であれば、被膜組成の選択によっては、任意の長さの誘導期間と溶出期間とを実現できる。

【0004】これとは逆に、加里肥料のように常温において大きな飽和蒸気圧を示すと共に、水に対して低い溶解度しか示さない肥料成分を芯材としてこれを被覆した場合には、得られた被覆肥料の誘導期間及び溶出期間共に短いもの、中でも短い溶出期間型の時限溶出パターンを得ることは殆ど不可能と考えられていた。

【0005】一方、特公平5-29634号公報及び特開平4-202079号公報に記載された被膜は水膨潤性物質の種類又はその量の選択に加えて、更に第1層の水蒸気透過性を調節することによって、加里肥料であっても誘導期間及び溶出期間共に短い溶出パターンを示すものであることが開示されている。

【0006】しかしながら、特公平5-29634号公報及び特開平4-202079号公報に記載された被膜は有効な時限溶出膜ではあるが、長期保存後にはその溶出期間が変動するという点で改良の余地を残していた。

【0007】これは推測の域を出ないが、第1層が極性の大きな水膨潤性樹脂で出来ているか、若しくは該樹脂を含んだ樹脂で出来ており、その表面に透水性が小さい、極性の小さい樹脂層を形成した2層構造になっている。つまり、極性の非常に大きい樹脂層と、極性の非常に小さい樹脂層とから構成されているため、時間の経過と共に第1層と第2層の間の接着面に、剥離等の変化が生じているためではないかと考えられる。

【0008】更に、上記の様な2層構造の被膜を肥料に被覆するには、第1層の樹脂材料と、第2層の樹脂材料とを別々の層で、それぞれの条件で溶解若しくは溶融しておく必要があることから、製造設備が小型化困難な面、工程中の材料ハンドリングの面、製造コストの面等において、それ以前の単一層構造の被膜による被覆肥料よりも大きなハンディを有していることは避け難い。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記の従来技術の問題点に鑑みて検討を重ねた結果、下記の改良技術を完成した：本発明者等は尿素肥料のように常温において低い飽和蒸気圧しか示さず、常温の水に対して大きな溶解度を示すものに対する場合に限らず、加里肥料のように常温において大きな飽和蒸気圧を示し、常温の水に対して低い溶解度しか示さない肥料成分に対しても、比較的短期間の誘導期間及び溶出期間を実現できることに加えて、長期に亘る保存の後にも溶出の変動を生じにくい時限溶出型の被覆肥料を比較的容易に形成し得る被膜組成について鋭意研究を重ねた。

【0010】その結果、本発明者等は吸水性高分子粉末



を熱可塑性樹脂に分散させた構成の被膜で粒状加里肥料の表面を被覆した被覆粒状加里肥料が極めて優れた性質を示すことを発見して本発明を完成した。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は以下に記載の構成1～7の各種態様によって目的を達成するものである：

(1)粒状肥料芯材の表面が基材である熱可塑性樹脂中に吸水性高分子粉末が分散された単一層の被膜で被覆されており、この吸水性高分子がイソブチレン-不飽和ジカルボン酸無水物共重合体及びポリアルキレンオキサライド変性樹脂、アクリル酸-ビニルアルコール共重合体及びアクリル酸アルカリ金属塩系重合体から選ばれる1種以上の水溶性高分子で形成されたものであることを特徴とする時限溶出型の被覆粒状肥料。

(2)吸水性高分子が無膨潤性高分子、低膨潤性高分子及び水溶性高分子から選ばれる1種以上である前記項1に記載の時限溶出型の被覆粒状肥料。

(3)イソブチレン-不飽和ジカルボン酸無水物共重合体がイソブチレン-無水マレイン酸共重合体であって、その重量平均分子量 $6 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ である前記項1又は2に記載の時限溶出型の被覆粒状肥料。

(4)被膜中の吸水性高分子粉末の平均粒径がその被膜の膜厚の $1/8 \sim 1$ 倍長である前記項1～3の何れかに記載の時限溶出型の被覆粒状肥料。

(5)被膜中における吸水性高分子の含有量が熱可塑性樹脂成分量と吸水性高分子成分量との合計重量に対して0.1～50重量%未満である前記項1～4の何れかに記載の時限溶出型の被覆粒状肥料。

(6)粒状肥料芯材が加里肥料である前記項1～5の何れかに記載の時限溶出型被覆粒状肥料。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の被覆基材として使用される熱可塑性樹脂は特に限定されず、所望の誘導期間及び溶出期間が得られる熱可塑性樹脂材料を適宜選択して用いれば十分である。しかしながら、肥料施用後の初期におけるその溶出を確実に抑制する為の被覆基材を形成する熱可塑性樹脂として好ましくは、低い水蒸気透過性のポリオレフィン(PO)及びオレフィン共重合体から選ばれる1種以上又はポリ塩化ビニリデン(PVDC)及び塩化ビニリデン共重合体から選ばれる1種以上を用いる。

【0013】更に、上記のオレフィン重合体及び共重合体(総括名「PO」)から選ばれる1種以上として具体的には、下記のことを例示できる：

◆ポリオレフィン(PO)及びオレフィン共重合体としてはポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA; 酢酸ビニル単位含有量約50重量%以下)、エチレン-酸化炭素共重合体(ECO)、エチレン-酢酸ビニル-酸化炭素共重合体(EVACO)、エチレン

-アクリレート共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体及びその金属塩(アイオノマー)、熱可塑性エラストマー、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート(PMMA)等を挙げることができる。

【0014】上記の各種樹脂(重合体)は単独でも2種以上の組合わせで用いられてもよく、その組合わせが被覆肥料から肥料成分を所望の溶出パターンで溶出させ得るものであることが好ましい。

【0015】本発明において用いられる被膜中に分散される吸水性高分子とは、水又は水蒸気との接触によってその水又は水蒸気を高度に吸収する能力を有する高分子を指す。本発明において用いられる吸水性高分子(粉末)は溶出期間中に被膜の内側で溶解された肥料成分の被膜外への溶出経路(浸出経路)としての役割を果たしている。この役割を果たす為には、この吸水性高分子が無膨潤性又は極めて低膨潤性であることが好ましい。従って、吸水性高分子の中でも水溶性樹脂が好ましい。

【0016】水溶性樹脂として好適なものは例えば、イソブチレン系重合体、アクリル酸-ビニルアルコール共重合体、アクリル酸アルカリ金属塩系重合体例えばアクリル酸ナトリウム塩系重合体及びアクリル酸カリウム塩系重合体(通称「アイオノマー」)などを挙げることができる。

【0017】上記の好適な吸水性高分子の中でも更に好適なものはイソブチレン-不飽和ジカルボン酸無水物共重合体、特に、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体であって、その重量平均分子量通常 $6 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ のものである。

【0018】被覆肥料に対して長い誘導期間を設定する為には、比較的低い吸湿性であって低膨潤性の吸水性高分子(粉末)を用いることが好ましい。この誘導期間は主に熱可塑性樹脂部の水蒸気透過性によって決定され、被膜内に分散される吸水性高分子粉末が大粒径の場合には、吸水性高分子粉末の吸湿性及び透湿性によって影響を受ける。

【0019】本発明の被覆粒状肥料作製に用いられる吸水性高分子粉末は先にも述べられているように、溶出期間中に被膜の内側で溶解された肥料成分の被膜外への浸出(しみ出し)経路の役割を果たすことから、吸水性高分子粉末として大粒径のものを用いる場合には被膜へ少量添加で足り、小粒径のものを用いる場合には逆に増量添加すれば良い。

【0020】上記の関係の中から、本発明の被覆粒状肥料の製造者が所望の誘導期間及び溶出期間に合わせて任意に選択すればよい。とはいえ、吸水性高分子粉末を被膜へ過剰量で添加することは被膜強度の低下及び溶出機能の維持困難を招き易い。それを回避する為には、樹脂成分と吸水性高分子粉末との合計重量に対する吸水性高分子粉末重量の割合を0.1～50重量%(wt%)未満、好ましくは1～40重量%とすることが好ましい。

【0021】また、本発明の被覆粒状肥料における被覆率（計算量の被覆に要する被覆材の重量に対する実際に用いられた被覆材の重量%）は通常3〜40重量%、好ましくは5〜20重量%に設定すれば、本発明の目的である誘導期調節及び溶出期間調節を双方共に所期の水準で実現することができる。

【0022】本発明の被覆肥料の「誘導期間」及び「溶出期間」は下記のように説明される。被膜を形成する樹脂の特に吸水性高分子部分を僅かに透過してきた水蒸気を粒状肥料芯材が吸収して、吸水と同時に膨潤し始める。この膨潤に起因する膨潤圧によって吸水性高分子部に亀裂が生じ、透過水蒸気を吸収して溶解されている粒状肥料芯材は吸水性高分子粉末部分を通過して溶出を開始する。ここで被膜に亀裂が生ずるまでの期間が「誘導期間」であり、吸水性高分子粉末部を通過して肥料が溶出を終了するまでの時間が「溶出期間」である。

【0023】従って、溶出期間を短縮する為には、被膜内において吸水性高分子粉末の連続相が形成されることが求められる。この場合には吸水性高分子粉末が大粒子径である方が連続相を形成し易いことから、吸水性高分子粉末の粒子径を膜厚の1/8〜1倍長（膜厚と等しい長さ）に選ぶことが好ましい。

【0024】この場合の「膜厚と等長の粒子径」とは、両者が必ずしも全く同じ数値であるということではなく、吸水性高分子粉末の粒子径が膜厚よりも大きくて吸水性高分子粉末の一部分が被膜表面を突出させる場合であっても、それが被膜内に取り込まれており、薄くではあっても樹脂膜が施されている状況であれば、膜厚よりも粒子径が稍大きくても本発明の目的は達成される。

【0025】また、被膜の厚さと同程度の平均粒径の吸水性高分子粉末を用いる場合には、その粉末の頂部を覆う被膜が粉末の粒径分だけ薄くなることが与って、その部分から被膜内側への水蒸気進入が容易になる結果、誘導期間の確保（制御）が困難になることが懸念される。この場合にはポリエチレン（樹脂）、ポリプロピレン（樹脂）又はポリ塩化ビニリデン（樹脂）等の極めて低水蒸気透過性の熱可塑性樹脂を選択することが推奨される。

【0026】本発明において、誘導期間は本発明に用いられる熱可塑性樹脂の水蒸気透過性によって決定される。被膜を形成する熱可塑性樹脂として水蒸気透過性の低いものを用いるに伴って被覆肥料の誘導期間は長くなる。

【0027】一方、被覆肥料からの肥料成分の溶出期間は吸水性高分子粉末の添加量と粒径とによって殆ど決定される。即ち、吸水性高分子粉末の添加量が増大されるに伴って又はその粒径が増大するに伴って、被覆肥料の溶出期間が短縮される。本発明の被覆肥料の製造者はこの相関関係を利用した制御法によって任意の溶出期間を実現することができた。

【0028】本発明の被覆肥料は如何なる方法で得られたものであっても構わない。しかしながら、粒状肥料芯材に熱可塑性樹脂を被覆する方法としては、特公昭54-3104号公報に開示された方法が推奨される。この特許公報に開示の被覆方法は噴流状態に置かれた粒状肥料芯材に、樹脂溶液を噴霧させて被覆する方法であって、それによれば被膜中のブロッキング発生も少なく、非常に完成度の高い被膜が形成される。

【0029】本発明の粒状被覆肥料の製造に用いられる粒状肥料芯材は吸水性、好ましくは水溶性、無膨潤性又は低膨潤性であれば何れの肥料成分を含む粒状物であっても用いられ得る。本発明の被覆肥料を形成する被膜はその肥料芯材が例えば下掲の水溶性化合物の単味又はそれらの2種以上の成分を併せ含む肥料の誘導期間及び溶出期間制御に有効であり、特に塩化加里、硫酸加里等の肥料芯材に対して、尿素同様に比較的短い誘導期間と溶出期間とを実現し得る被膜として非常に有効である：

窒素肥料：硫酸（硫酸アンモニウム）、塩安（塩化アンモニウム）、硝安（硝酸アンモニウム）、尿素及び燐安（燐酸アンモニウム）；

リン酸肥料：燐安（燐酸アンモニウム）、燐加（リン酸カリウム；燐酸加里）及び燐石灰（リン酸カルシウム）、過燐石灰（過燐酸カルシウム；過石）；

加里肥料：塩加（塩化カリウム；塩化加里）、硝加（硝酸カリウム；硝酸加里）、硝酸ソーダ（硝酸ナトリウム）及び燐加（リン酸カリウム；燐酸加里）；等の窒素肥料、リン酸肥料及び加里肥料から選ばれる1種以上並びに水溶性微量要素：キレート鉄（鉄と各種錯化剤とのキレート錯体）、酸化鉄、塩化鉄、ホウ酸、ホウ砂、硫酸マンガン、塩化マンガン、硫酸亜鉛、硫酸銅、モリブデン酸ナトリウム及びモリブデン酸アンモニウム等から選ばれる1種以上。ここで、錯化剤としては例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム、8-オキシキノリン、アセチルアセトン等を挙げることができる。

【0030】更に、本発明の被覆肥料を形成する被膜においては本発明の効果を妨げない範囲であれば、被膜内にフィラー（充填剤）等を添加しても構わない。フィラーの添加によって、肥料成分の溶出速度の微調整も可能であることに加えて、低コストのフィラーを選択して用いれば、製品（被覆肥料）のコストダウンも実現できる。とはいえ、フィラーの添加が他方では被膜強度の低下を来し得ることも念頭に置いて被膜組成を決定すべきである。被膜組成によっても異なるが、フィラーの添加量は被膜重量の80%以下、好ましくは70%以下に設定することが好ましい。

【0031】無機フィラーとして用いられ得るものは粉状物質として例えば、タルク（珪酸マグネシウム）、クレイ（粘土）、ケイソウ土、陶土、二酸化珪素（シリカ）、炭酸カルシウム（石灰石又は原石石灰）、ゼオライト、金属酸化物例えば酸化マグネシウム（マグネシ

ア)、酸化アルミニウム(アルミナ)又は硫黄が挙げられ、それらの1種以上を通常は粉末状で用いる。

【0032】有機フィラーとして用いられ得るものは例えば、糖重合体及びその誘導体、穀物粉例えば小麦粉、大麦粉、デンプン、寒天末、コーンスターチ、セルロース及びその誘導体例えばカルボキシメチルセルロース(CMC)、界面活性剤例えば前記のCMC、アルキリデンジウレア類例えば、クロチリデンジウレア(2-ブテニリデンジウレア)、イソブチリデンジウレア、ポリカルボン酸ポリアミド例えばオキザミド(シウ酸ジアミド)等であって、それらの1種以上を粉末として用いる。有機フィラーの中でも好ましいものは「薄力小麦粉」、CMC等である。

【0033】<図面に基づく説明>以下に本発明の被覆肥料粒状体の製造に用いられる装置例を図面に基づいて説明する。図1は本発明の被覆肥料の製造例において用いられた噴流カプセル化装置を示す。

【0034】図1において1は噴流塔で、その本体部である塔径250mm×高さ2000mmの円筒部とその下段部である下細りの円錐部とで形成され、円錐面の頂角は50°、円錐部の下端に接続する小径の有底管状体21とその側壁を貫通して円錐部(11d)入口付近に噴流用窒素ガス噴出用の流体ノズル4が上向きに装着され、流体ノズル4の口径は50mmである。

【0035】この噴流塔1はその左側壁下段(本発明で「上下左右前奥」等は説明の便宜上の表現である)に肥料投入口2及び噴流塔1の右側壁上端に排ガス排出口3を有すると共に、有底管状体21の下端7付近には噴流用窒素ガス(熱風)導入用の接続管22、接続管22末端の熱交換器8、その次のオリフィス流量計9及びそれ

【0036】噴流用窒素ガスはブロアー10から送られてオリフィス流量計9、熱交換器8に続く接続管22から有底管状体21下端の製品抜き出し口7付近へ送り込まれ、有底管状体21を経て噴流塔1へその下端から吹き込まれる。この噴流用窒素ガスの流量は流量計9、そのガスの温度は蒸気管路SLから供給される蒸気で昇温される熱交換機8で管理され、噴流塔1からの排気は排ガス出口3から塔外に排出される。

【0037】カプセル化処理は処理に使用される粒状肥料芯材を肥料投入口2から投入し、他方、ブロアー10からの噴流用窒素ガス(熱風)を有底管状体21経由で噴流塔1内の底部へ吹き上げて噴流塔1内で粒状肥料芯材を流動させながら、流体ノズル4から噴流塔下端域へ噴射される霧状の被覆液滴に接触させることによって行なわれる。この被覆液は被覆液タンク11から加圧ポンプ6及び接続管5経由で移送されたものである。

【0038】ブロアー10からの熱風の有底管状体21内における温度T<sub>1</sub>、噴流塔1本体下段のカプセル化段階における粒子温度T<sub>2</sub>及び噴流塔1本体上端に位置す

る排気管3からの排気温度T<sub>3</sub>はそれぞれ温度計(不図示)によって検出され得る。被覆対象の粒状肥料芯材の温度T<sub>2</sub>が所定の温度に達した時点で、被覆液タンク11から加圧ポンプ6及び移送管5を経由して供給された被覆液を噴流塔1中で流動中の粒状肥料芯材に向けて流体ノズル4から吹き付けてカプセル化する。カプセル化用の被覆液は被覆液タンク11内で攪拌されながら蒸気管路SLからの蒸気で加熱されて所定温度に維持される。

【0039】粒状肥料芯材が所定の被覆率に達した段階でブロアー10を止めると共に、被覆された粒状肥料(カプセル粒状肥料)を有底管状体21下端の製品抜き出し口7から取り出す。

【0040】

【発明の効果】本発明の被覆粒状肥料を用いれば、その被膜が吸水性高分子粉末を熱可塑性樹脂相に連続相を形成する分散状態で粒状加里肥料の表面を被覆した当該肥料の構成により、尿素のように常温において低飽和蒸気圧、大きな対水溶解度を備えた肥料成分に対する場合に限らず、加里肥料のように常温で大きな飽和蒸気圧及び低対水溶解度の肥料成分に対しても、比較的短い誘導期間及び溶出期間を設定できることに加えて、溶出(パターン)に変動を来たす恐れも殆ど無しに長期に亘る保存が可能となった。

【0041】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何等制限されるものではない。

【0042】<測定試料の評価>

①保存試験

上記試作によって得られたサンプル(試料)を試験区ごとに10kgずつポリエチレン製の肥料袋に収容及び密封し、屋内に1年間放置して「保存処理サンプル」とした。

②溶出試験

保存処理サンプル及び無処理サンプル、それぞれ10gを200mlの水中に浸漬して25℃に静置する。所定期間経過後に固形肥料と水とに分けて、水中に溶出した尿素有定量分析によって求める。被覆粒状肥料には新たな水200mlを収容し、再び25℃に静置して溶出しながら所定期間経過後に同様な分析を行なう。

【0043】この操作を反復して水中に溶出した尿素及び加里の溶出量累計と日数との関係をグラフ化して溶出速度曲線を作成すれば、80%溶出率に至る日数を知ることができる。その評価結果を表1に示す。

【0044】

【実施例1】

<本発明肥料の製造例>

<<製造条件>>本製造例では下記の基本条件を維持しながらサンプルの試作を行なった。

流体ノズル：開口0.8mmフルコン型

熱風量：4m<sup>3</sup>/min

熱風温度：100±2℃

肥料の形状：6～7meshの粒状

肥料投入量：10kg

供試溶剤：パークロロエチレン

被覆液濃度：固形分5.0重量%

被覆液供給量：0.3kg/min

被膜組成及び肥料の種類：表1に示されたもの。

【0045】<製造手順>噴流塔1の側壁に設けられた粒状体導入口2から表1に記載の組成で形成された粒状肥料芯材を導入し、他方、この粒状肥料芯材を浮遊させる為の流体は有底筒状体21の下端付近に接続された移送管22、その上流側に接続された熱交換器8、その上流側に接続された流量計9を経由してその上流側に位置するブローア10から噴流塔1内へ送り込まれた。

【0046】上記の肥料芯材として尿素を選び、これに被覆される第1層被覆の組成は熱可塑性樹脂として低密度ポリエチレン〔密度0.922g/cc;MI(190℃;21.2N)7g/10min〕30重量%、フィラー（充填剤）としてタルク30重量%及び吸水性高分子としてイソブテンー無水マレイン酸共重合体（略称「ISO-1」）〔重量平均分子量170,000;商品名:イソバン-10（クラレ社製）〕粒子（平均粒径30μm）10重量%を配合したものであった。

【0047】この粒状肥料芯材を被覆する為の被覆液は被覆液タンク11から加圧ポンプ6及び移送管5経由で噴流塔1の流体ノズル4から上向きに噴射された。この噴射ノズルは噴流塔1の円錐部(11d)（下半部）内の略中心軸付近に上向きに設置された。この被覆液の温度は100℃以上に保たれるように被覆液タンク11の外側に装着された加熱ジャケットへ装入される蒸気で加熱された。

【0048】この被覆処理を上記条件で表1に記載の被覆率12%に達するまで行なった。得られた時限溶出型肥料の性能は表1に記載された通りに、その誘導期間27日及びその変動率3%並びに溶出期間19日及び変動率2%の結果を得た。

【0049】

【比較例1】実施例1における尿素及びフィラーの量をそれぞれ43重量%及び51重量%に変え、吸水性高分子をISO-1から薄力小麦粉に変えると共に、その量を6重量%とする以外には実施例1における同一の条件で同一に操作して被覆粒状肥料を得た。その肥料性能は表1に示された通りに、その誘導期間47日及びその変動率3%並びに溶出期間41日及びその変動率2%であった。

【0050】

【実施例2】実施例1における粒状肥料芯材を硫酸加里に変えた外には、実施例1における同一の条件で同一

に操作して被覆粒状肥料を得た。その性能は表1に示された通りに、その誘導期間43日及びその変動率1%並びに溶出期間48日及びその変動率2%であった。

【0051】

【比較例2】実施例2における第1層被覆を形成する及びフィラーの量を50重量%に変えると共に、吸水性高分子をISO-1から薄力小麦粉に変え、その量を20重量%とする以外には実施例2における同一の条件で同一に操作して被覆粒状肥料を得た。その肥料性能は表1に示された通りに、その誘導期間73日及びその変動率4%並びに溶出期間176日及びその変動率3%であった。

【0052】

【実施例3】実施例2における吸水性高分子をISO-1からISO-2〔イソブテンー無水マレイン酸共重合体;重量平均分子量170,000;商品名:イソバン-10（クラレ社製）〕粒子（平均粒径60μm）に変えた以外には実施例1における同一の条件で同一に操作して被覆粒状肥料を得た。その肥料性能は表1に示された通りに、その誘導期間40日及びその変動率2%並びに溶出期間29日及びその変動率1%であった。

【0053】

【比較例3】実施例1における硫酸加里の量を20重量%及び吸水性高分子をISO-2からポリエチレンキサイドに変えると共に、その量を20重量%とする以外には実施例1における同一の条件で同一に操作して被覆率9%まで第1層を被覆した。その表面に第2層被覆を被覆して2層被覆粒状肥料を得た。この第2層被覆は熱可塑性樹脂として低密度ポリエチレン〔密度0.922g/cc;MI(190℃;21.2N)7g/10min〕30重量%及びフィラーとしてタルク70重量%で形成されたものであり、被覆率3%になるまで被覆された。

【0054】得られた2層被覆物の肥料性能は表1に示された通りに、その誘導期間48日及びその変動率26%並びに溶出期間59日及びその変動率12%であった。

【0055】

【実施例4】実施例1における肥料芯材を塩化加里へ変え、フィラーの量を55重量%及び吸水性高分子をISO-1からISO-3〔イソブテンー無水マレイン酸共重合体;重量平均分子量170,000;商品名:イソバン-10（クラレ社製）〕粒子（平均粒径80μm）に変えると共に、その量を15重量%とした以外には実施例1における同一の条件で同一に操作して被覆粒状肥料を得た。その肥料性能は表1に示された通りに、その誘導期間26日及びその変動率2%並びに溶出期間21日及びその変動率2%であった。

【0056】

【比較例4】肥料芯材として硫酸加里を用い、その表面に被覆される第1被覆層を形成する熱可塑性樹脂として



エチレン-無水マレイン酸共重合体のマレイミド変性体（略称「KIG」）〔商品名：KIゲル-201K-F2（クラレ社製）〕85重量%及びポリエチレングリコール〔商品名：ポリエチレングリコール20000（日本油脂社製）〕15重量%で形成された第1層被覆材料を被覆率9%に達するまで実施例1における同一条件及び同一操作で被覆した。

【0057】その表面に被覆される第2層被覆材を形成する熱可塑性樹脂として低密度ポリエチレン〔密度0.922g/cc;MI(190℃;21.2N)7g/10min〕30重量%及びフィラーとしてタルク70重量%を用い、この第2層被覆を第1被覆の表面に被覆率3%になるまで被覆した。

$$\alpha(\%) = 100 \times (T_{I1} - T_{I0}) / T_{I0} \cdots \text{一般式(1)}$$

〔ここで、 $\alpha$ は誘導期間の変動率； $T_{I0}$ は無処理試料の誘導期間； $T_{I1}$ は保存処理試料の誘導期間をそれぞれ表わす〕。

【0060】

※ ※【数2】

$$\beta(\%) = 100 \times (T_{E1} - T_{E0}) / T_{E0} \cdots \text{一般式(2)}$$

〔ここで、 $\beta$ は溶出期間の変動率； $T_{E0}$ は無処理試料の溶出期間； $T_{E1}$ は保存処理試料の溶出期間をそれぞれ表わす〕。

【0061】

★ ★【表1】

表1

組成 性能 実験 番号	粒 状 肥 料 芯 材	時 限 溶 出 型 の 粒 状 被 覆 肥 料 の 構 成							時 限 溶 出 型 肥 料 の 性 能				
		第1層被覆材の組成					第2層被覆材の組成			誘導期間		溶出期間	
		被 覆 材			被覆率	被 覆 材		被覆率	日数	変動率	日数	変動率	
		熱可塑性樹脂	フィラー	吸水性高分子		熱可塑性樹脂	フィラー						
比較例1	尿 素	PE 43	タルク 51	小麦粉 6	12	—	—	—	47	3	41	2	
実施例1	尿 素	PE 30	タルク 60	ISO-1 10	12	—	—	—	27	3	19	2	
比較例2	硫酸処理	PE 30	タルク 50	小麦粉 20	12	—	—	—	73	4	176	3	
実施例2	硫酸処理	PE 30	タルク 60	ISO-1 10	12	—	—	—	43	1	48	2	
比較例3	〃	PE 20	タルク 60	PEOX 20	9	PE 30	タルク 70	3	48	28	59	12	
実施例3	硫酸処理	PE 30	タルク 60	ISO-2 10	12	—	—	—	40	2	29	1	
比較例4	〃	KIG 85	PEG 15	—	9	PE 30	タルク 70	3	54	29	31	10	
実施例4	酸化処理	PE 30	タルク 55	ISO-3 15	12	—	—	—	26	2	21	2	

表1中の各被覆材の欄に記載の数字は「重量%表示」、被覆率の数字は「質量%表示」である。

PE：低密度ポリエチレン〔密度0.922g/cc;MI(190℃;21.2N)7.0g/10min〕；

タルク：平均粒径10 $\mu$ m；

小麦粉：精力粉〔粒度200mesh pass〕；

PEOX：ポリエチレンオキシド〔 $M_n=150,000\sim400,000$ 〕；

KIG：エチレン-無水マレイン酸共重合体マレイミド変性体〔商品名：KIゲル-201K-F2（クラレ社製）〕；

PEG：ポリエチレングリコール〔商品名：ポリエチレングリコール20000（日本油脂社製）〕；

ISO-1：1-ブテン-無水マレイン酸共重合体（ $M_n170,000$ ）〔平均粒径30 $\mu$ m；商品名：イソバン-10（クラレ社製）〕；

ISO-2：同 上 〔平均粒径60 $\mu$ m；商品名：イソバン-10（クラレ社製）〕；

ISO-3：同 上 〔平均粒径80 $\mu$ m；商品名：イソバン-10（クラレ社製）〕

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の被覆粒状肥料を製造する為の粒状肥料芯材を流動状態で被覆及び乾燥する装置系の模式的縦断面図である。

【符号の説明】

1 噴流塔

2 芯材粒子投入口

3 噴流塔からの排気口

☆4 被覆液の噴射ノズル

5 被覆液の移送管

6 被覆液の加圧ポンプ

7 被覆粒状肥料の取出し口

8 熱交換器

9 オリフィス流量計

10 プロアー

☆50 11 被覆液タンク

13

14

- 21 有底筒状体  
 22 有底筒状体下端域への接続管  
 11d 噴流塔の下半部を構成する円錐部

- T1 有底筒状体内の温度  
 T2 噴流塔本体の下段域における温度  
 T3 噴流塔本体の上段域における温度

【図1】

